## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-121055

(43) Date of publication of application: 23.04.2002

(51)Int.CI.

C04B 24/26 C04B 24/32 C04B 28/02 C08F216/12 C08F220/02 C08F290/06 // C04B103:40

(21)Application number: 2001-242932

(71)Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing:

09.08.2001

(72)Inventor: YAMASHITA AKIHIKO

TANAKA HIROMICHI HIRATA TAKESHI YAMAMOTO MASAYA

**UNO TORU** 

ONDA YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000245168

Priority date: 11.08.2000

Priority country: JP

### (54) CEMENT DISPERSANT AND CEMENT COMPOSITION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement dispersant showing excellent dispersion performance in the region of a high water reduction rate. SOLUTION: The cement dispersant contains a copolymer as an essential component containing the structural units derived from unsaturated (poly) alkylene glycol ether monomers expressed by general formula (1): YO(R10)nH and unsaturated monocarboxylic acid monomers expressed by general formula (2), with the structural unit containing at least a structure derived from acrylic acids (salts). In formula (1), Y is a 4C alkyenyl group, R10 is one of 2-18C oxyalkylene groups or a mixture of two or more groups in which ≥90 mol% of the whole oxyalkylene groups are oxyethylene groups, and n is the average molar number of added oxyalkylene groups and ranges from 1 to 300. In formula (2), each of R2, R3 and R4 is independently hydrogen or a methyl group and M is hydrogen, a monovalent metal, bivalent metal, ammonium group or organic amine group.

$$YO(R^1O)nH$$
 (1)

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特期2002-121055

(P2002 – 121055A)

(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

		テーマコード(参考)
	C 0 4 B 24/26	E 4G012
		B 4J027
	24/32	4 J 1 0 0
	28/02	•
	C 0 8 F 216/12	
審査請求	未請求 請求項の数5 OL	(全 20 頁) 最終頁に続く
特願2001 - 242932(P2001 - 242932)	(71)出願人 000004628	
	株式会社日本風	媒
平成13年8月9日(2001.8.9)	大阪府大阪市中	央区高麗橋4丁目1番1号
	(72)発明者 山下 明彦	
特顧2000-245168 (P2000-245168)	大阪府吹田市西	御旅町5番8号 株式会社
平成12年8月11日(2000.8.11)	日本触媒内	
日本 (JP)	(72)発明者 田中 宏道	
	大阪府吹田市西	御旅町5番8号 株式会社
	日本触媒内	
	(74)代理人 100073461	
	弁理士 松本	武彦
	特願2001-242932(P2001-242932) 平成13年8月9日(2001.8.9) 特願2000-245168(P2000-245168) 平成12年8月11日(2000.8.11)	28/02 C 0 8 F 216/12 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L 特願2001 - 242932(P2001 - 242932) (71) 出願人 000004628 株式会社日本例 大阪府大阪市中 (72) 発明者 山下 明彦 大阪府吹田市西 日本触媒内 (74) 代理人 100073461

#### (54) 【発明の名称】 セメント分散剤およびこれを用いたセメント組成物

#### (57)【要約】 (修正有)

【課題】 高減水率領域において優れた分散性能を発揮する、セメント分散剤。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体と、下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体由来の構成単位を含んでなる共重合体を必須成分として含み、かつ、前記構成単位がアクリル酸(塩)に由来する構造を少なくとも含んでなるセメント分散剤。

$$YO(R^1O)nH$$
 (1)

(式(1)中、Yは、炭素数4のアルケニル基、R<sup>1</sup> Oは、炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数、1~300の数を表わす。)

$$\begin{array}{ccc}
R^3 & R^4 \\
 & | & | \\
C = C & | \\
 & | & | \\
R^2 & COOM
\end{array}$$
(2)

(式(2)中、R'、R'、R'は、それぞれ独立に水 素またはメチル基、Mは、水素、一価金属、二価金属、 アンモニウム基または有機アミン基を表わす。) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される不飽和(ポ リ) アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来 の構成単位(1)と、下記一般式(2)で示される不飽 和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(I [)とを含んでなる共重合体を必須成分として含み、か つ、前記構成単位(II)がアクリル酸(塩)に由来す

1

る構造を少なくとも含んでなる、セメント分散剤。

【化1】

YO(R<sup>1</sup>O)nH (1)

(式(1)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、 R¹ Oは、炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種 または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレ ン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~ 300の数を表わす。)

[化2]

$$\begin{array}{ccc}
R^3 & R^4 \\
 & | & | \\
C = C & (2) \\
 & | & | \\
R^2 & COOM
\end{array}$$

(式 (2) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に水 素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価 金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。) 【請求項2】 下記一般式(1)で示される不飽和(ボ リ) アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と下 記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量 体 (b) とを含む単量体成分が共重合されてなる共重合 30 体を必須成分として含み、かつ、前記不飽和モノカルボ ン酸系単量体 ( b ) がアクリル酸 (塩) を少なくとも含 んでなる、セメント分散剤。

【化3】

YO(R<sup>1</sup>O)nH **(1)** 

(式(1)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、 R1 Oは、炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種 または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレ ン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、n 40 は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~ 300の数を表わす。)

[化4]

$$\begin{array}{ccc}
R^3 & R^4 \\
| & | & | \\
C = C & | & | \\
R^2 & COOM
\end{array}$$
(2)

(式 (2) 中、R'、R'、R'は、それぞれ独立に水 素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価 50 ンクリート自体のコストが高騰するといった問題もあっ

金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。) 【請求項3】 前記共重合体に対して1~100重量% の前記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系 単量体(a)をも含有する、請求項1または2に記載の セメント分散剤。

【請求項4】 前記共重合体に対して1~50重量%の ポリアルキレングリコールをも含有する、請求項3に記 載のセメント分散剤。

【請求項5】 請求項1から4までのいずれかに記載の 10 セメント分散剤、セメントおよび水を必須成分として含 む、セメント組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント分散剤お よびこれを用いたセメント組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】昨今のコンクリート業界では、コンクリ ート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められてお り、これを達成するには単位水量の低減が重要な課題に 20 なっている。

【0003】従来から、単位水量を低減するためには、 各種のセメント分散剤の使用が提案されている。各種セ メント分散剤のうち、特にポリカルボン酸系のセメント 分散剤は、ナフタレン系など他のセメント分散剤に比べ て高い減水性能を発揮する点で有利であり、例えば、特 開昭56-81320号公報には、ポリエチレングリコ ールモノアリルエーテルと(メタ)アクリル酸系単量体 とを特定の比率で用いて導かれる共重合体が提案されて いるが、この共重合体はセメント分散剤としての性能は 未だ不充分なものであった。また、特開昭57-118 058号公報、特開平8-283350号公報、特開平 9-142905号公報等には、ポリエチレングリコー ルモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体とを特定の 比率で用いて導かれる共重合体を含むセメント分散剤が 提案されているが、これらのセメント分散剤は、ポリエ チレングリコールモノアリルエーテルとマレイン酸系単 量体との共重合性が低いといった問題により、特に高減 水率領域における分散性能が満足できるレベルのもので はなかった。一方、特開平10-194808号公報に は、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール モノ(メタ)アリルエーテル類と不飽和カルボン酸系単 量体とを用いて導かれる共重合体からなるセメント分散 剤が提案されているが、疎水性の高いポリプロピレング リコール鎖の占める割合が高いことから、分散性能が低 く、十分な分散性能を発揮させるには多量の添加が必要 となり、特に髙減水率領域における分散性能が満足でき るレベルのものは得られていないのが現状であった。 【0004】さらに、これら従来のポリカルボン酸系セ

メント分散剤は、一般に製造コストが高く、ひいてはコ

た。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、少ない添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域においても優れた分散性能を発揮する、セメント分散剤およびこれを用いたセメント組成物を提供することにある。

3

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、オキシアルキレン基としてのオキシエチレン基 10を少なくとも特定量以上含むとともに、特定の炭素数のアルケニル基を有する不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体と、アクリル酸(塩)を必須成分として含む不飽和モノカルボン酸系単量体とを共重合させて得られる特定の共重合体が、少ない添加量で高い分散性能を発揮し、安価でかつ優れた性能を有するセメント分散剤として有用であるととを見い出し、本発明を完成するに到った。

【0007】すなわち、本発明は、下記1)~3) に示す構成からなる。

【0008】1)本発明のセメント分散剤は、下記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と、下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる共重合体を必須成分として含み、かつ、前記構成単位(II)がアクリル酸(塩)に由来する構造を少なくとも含んでなる。

[0009] [化5]

 $YO(R^1O)nH$  (1)

【0010】(式(1)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、R<sup>1</sup> Oは、炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~300の数を表わす。)

[0011] [化6]

$$R^3$$
  $R^4$   
 $C = C$  (2)  
 $R^2$  COOM

【0012】(式(2)中、R'、R'、R'は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)

2) 本発明のセメント分散剤は、下記一般式(1) で示 50 レン基R<sup>1</sup> Oの炭素数としては、2~18の範囲が適当

される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系 単量体(a)と下記一般式(2)で示される不飽和モノ カルボン酸系単量体(b)とを含む単量体成分が共重合 されてなる共重合体を必須成分として含み、かつ、前記 不飽和モノカルボン酸系単量体(b)がアクリル酸

(塩)を少なくとも含んでなる。

[0013]

[化7]

(3)

 $YO(R^1O)nH$  (1)

【0014】(式(1)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、R¹Oは、炭素数 $2\sim18$ のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、 $1\sim300$ の数を表わす。)

[0015]

【化8】

20

$$\begin{array}{ccc}
R^3 & R^4 \\
| & | & | \\
C = C & | \\
| & | & | \\
R^2 & COOM
\end{array}$$
(2)

【0016】(式(2)中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)

3) 本発明のセメント組成物は、前記本発明のセメント 分散剤、セメントおよび水を必須成分として含んでな 30 る。

[0017]

【発明の実施の形態】本発明のセメント分散剤は、前記 一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリ コールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I) と、前記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸 系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる 共重合体を必須成分として含み、かつ、前記構成単位 (【【】)がアクリル酸(塩)に由来する構造を少なくと も含んでなる。なお、該共重合体は、後述の単量体 40 (c)由来の構成単位(III)を含むものでもよい。 【0018】前記一般式(1)におけるオキシアルキレ ン基R<sup>1</sup> Oとしては、オキシエチレン基を少なくとも 9 0モル%以上、好ましくは95モル%以上含んでいるこ とが重要である。これにより、親水性と疎水性とのバラ ンスを保ち、優れた分散性能を発揮することができるの である。全オキシアルキレン基R1 Oのうち、オキシエ チレン基が90モル%未満であると、充分な分散性を発 揮し得ないこととなる。

【0019】前記一般式(1)において、オキシアルキレン基R<sup>1</sup> 〇の炭素数としては、2~18の範囲が適当

であるが、2~8の範囲が好ましく、2~4の範囲がより好ましい。各R¹〇の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なっていてもよく、オキシアルキレン基R¹〇は、全オキシアルキレン基のうち90モル%以上がオキシエチレン基であれば、オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基が混合された状態であってもよい。この場合、オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基としては、例えば、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基等が挙げられる。なお、R¹〇が2種以上の混合物の形態である場合には、各R¹〇の繰10り返し単位はブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。

【0020】前記一般式(1)においては、オキシアルキレン基の平均付加モル数nは、1~300であることが適当である。好ましくは10~300、より好ましくは20~300、さらに好ましくは30~300、とりわけ好ましくは40~200である。この平均付加モル数が小さいほど、得られる共重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、300を超えると、共重合反応性が低下する傾向となる。

【0021】なお、前記一般式(1)で示される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体(a) は、オキシアルキレン基の平均付加モル数nが1~30 0の範囲において異なる2種以上の組み合わせであって もよい。このとき、各単量体(a)のnの差は10以上 であるのが好ましく、20以上であるのがより好まし い。例えば、平均付加モル数nが40~300である前 記単量体(a)と、平均付加モル数nが1~40である 単量体(a)との組み合わせで、nの差が10以上、好 ましくは20以上である組み合わせが可能であるが、こ の場合には、平均付加モル数nが1~40である単量体 (a)の割合(重量比)よりも平均付加モル数nが40 ~300である単量体(a)の割合(重量比)の方が多 いことが好ましい。なお、上記の各組み合わせにおい て、異なる3種以上の単量体(a)を用いることも可能 であるが、このときも、各単量体(a)のnの差は、1 0以上であるのが好ましく、20以上であるのがより好 ましい。

【0022】前記一般式(1)において、Yで示される アルケニル基の炭素数は4であり、具体的には、メタリ 40 ル基、3-ブテニル基等が挙げられるが、メタリル基が 特に好ましい。

【0023】前記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、例えば、(ポリ)アルキレングリコールメタリルエーテル類等が挙げられ、より具体的には、メタリルアルコール等の炭素数4の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1~300モル付加した化合物を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

6

【0024】前記共重合体における不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)の含有割合は、全構成単位中の1重量%以上であることが好ましく、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上、とりわけ好ましくは30重量%以上、最も好ましくは45重量%以上であるのがよい。構成単位(I)の含有割合が1重量%未満であると、セメントに対する分散性能が低下する傾向がある。

【0025】共重合体における前記構成単位(II)は、アクリル酸(塩)由来の構造を少なくとも含んでなることが重要であり、前記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(h)としては、少なくともアクリル酸またはその塩を含むことが必須である。アクリル酸またはその塩由来の構造を含むことにより、少量で優れた分散性を発揮することができる。

[0026]前記一般式(2)で示されるアクリル酸またはその塩以外の不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としては、例えば、メタクリル酸、クロトン酸、または20 これらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも特に、メタクリル酸またはその塩が好ましい。

【0027】不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来 の構成単位(II)の含有割合は、アクリル酸(塩)由 来の構造を少なくとも含んでおれば特に制限はないが、 全構成単位中の60重量%以下であることが適当であ る。好ましくは、50重量%以下、より好ましくは40 重量%以下、さらに好ましくは35重量%以下、とりわ 30 け好ましくは30重量%以下、最も好ましくは25重量 %以下である。また、不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) は、全構成単位中の1重 量%以上であることが好ましく、2重量%以上であるこ とがより好ましく、3重量%以上であることがさらに好 ましく、4重量%以上であることがとりわけ好ましい。 【0028】前記構成単位(II)に必須として含まれ るアクリル酸(塩)に由来する構造の占める割合は、共 重合体の全構成単位中の1重量%以上が好ましく、2重 量%以上がより好ましく、3重量%以上がさらに好まし く、4重量%以上がとりわけ好ましい。なお、アクリル 酸またはその塩に由来する構造の占める割合の上限値 は、構成単位(II)の含有量の上限値と一致し、例え ば、構成単位( [ ] )の含有量の上限値が50重量%の 場合、アクリル酸またはその塩に由来する構造の占める 割合は全構成単位中の1~50重量%が好ましく、2~ 50重量%がより好ましく、3~50重量%がさらに好 ましく、4~50重量%がとりわけ好ましい。

【0029】前記共重合体は、前記構成単位(I)および構成単位(II)のほかに、単量体(a)および/ま 50 たは単量体(b)と共重合可能な単量体(c)由来の構 7

成単位(III)を含むものでもよい。単量体(c)と しては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル 酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸 類、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニ ウム塩、有機アミン塩類:前記不飽和ジカルボン酸類と 炭素原子数1~30のアルコールとのハーフェステル、 ジエステル類:前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数 1~30のアミンとのハーフアミド、ジアミド類:前記 アルコールやアミンに炭素原子数2~18のアルキレン オキシドを1~500モル付加させたアルキル(ポリ) アルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類との ハーフエステル、ジエステル類;前記不飽和ジカルボン 酸類と炭素原子数2~18のグリコールもしくはこれら のグリコールの付加モル数2~500のポリアルキレン グリコールとのハーフエステル、ジエステル類;メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、 プロピル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) ア クリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネー ト、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類 と炭素原子数1~30のアルコールとのエステル類;炭 20 素数1~30のアルコールに炭素数2~18のアルキレ ンオキシドを1~500モル付加させたアルコキシ(ポ リ)アルキレングリコールと(メタ)アクリル酸等の不 飽和モノカルボン酸類とのエステル類;(ポリ)エチレ ングリコールモノメタクリレート、(ポリ)プロピレン グリコールモノメタクリレート、 (ポリ) ブチレングリ コールモノメタクリレート等の、(メタ)アクリル酸等 の不飽和モノカルボン酸類への炭素原子数2~18のア ルキレンオキシドの1~500モル付加物類;マレアミ ド酸と炭素原子数2~18のグリコールもしくはこれら のグリコールの付加モル数2~500のポリアルキレン グリコールとのハーフアミド類;トリエチレングリコー ルジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコー ルジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール ジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート 等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレ ート類; ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ト リメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリ メチロールプロパンジ (メタ) アクリレート等の多官能 40 (メタ) アクリレート類: トリエチレングリコールジマ レート、ポリエチレングリコールジマレート等の(ポ リ)アルキレングリコールジマレート類: ピニルスルホ ネート、(メタ) アリルスルホネート、2-(メタ) ア クリロキシエチルスルホネート、3-(メタ)アクリロ キシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ -2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-(メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニル エーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシ

リロキシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミド メチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスル ホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリ ルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸 類、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニ ウム塩、有機アミン塩;メチル(メタ)アクリルアミド のように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1~30 のアミンとのアミド類;スチレン、α-メチルスチレ ン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳 香族類:1,4-プタンジオールモノ(メタ)アクリレ ート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレ ート、1、6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレ ート等のアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート 類: ブタジェン、イソプレン、2-メチル-1、3-ブ タジエン、2-クロル-1、3-ブタジエン等のジエン 類; (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアルキ ルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、 N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド等の不飽和ア ミド類: (メタ) アクリロニトリル、α-クロロアクリ ロニトリル等の不飽和シアン類;酢酸ビニル、プロピオ ン酸ビニル等の不飽和エステル類;(メタ)アクリル酸 アミノエチル、(メタ) アクリル酸メチルアミノエチ ル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メ タ) アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ) アク リル酸ジプチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽 和アミン類;ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類; トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類;(メタ) アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテル 等のアリル類:メトキシポリエチレングリコールモノビ ニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエー テル、メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) ア リルエーテル、ポリエチレングリコールモノ (メタ) ア リルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテ ル類:ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレイン アミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンア ミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンービス - (プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチル シロキサンービスー(ジプロピレンアミノマレインアミ ド酸)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3 ーアクリレート)、ポリジメチルシロキサンー(1-ブ ロピルー3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサ ンービスー(1-プロビル-3-アクリレート)、ポリ ジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-メタ クリレート)等のシロキサン誘導体;等を挙げることが でき、これらの1種または2種以上を用いることができ る。特に、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)以外の カルボキシル基を有する単量体(c)として、マレイン 酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体が好適である。

エーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシ 【0030】前記共重合体における共重合可能な単量体プロピルオキシスルホベンソエート、4-(メタ)アク 50 (c)由来の構成単位(【1【1)の含有割合は、本発明

の効果を損なわない範囲内であれば特に制限されない が、全様成単位中の70重量%以下であることが好まし く、より好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは 50重量%以下、とりわけ好ましくは40重量%以下、 最も好ましくは30重量%以下であるのがよい。

【0031】前記共重合体を構成する各構成単位の比率 は、例えば、構成単位(Ⅰ)/構成単位(ⅠⅠ)/構成 単位([[])=1~99/1~60/0~70(重量 %)の範囲が適当であり、構成単位(1)/構成単位 ([[])/構成単位([[])=5~99/1~50/ 10 0~60 (重量%) の範囲であることが好ましく、構成 単位(1)/構成単位(11)/構成単位(111)= 10~99/1~40/0~50 (重量%) であること がより好ましく、構成単位(Ⅰ)/構成単位(ⅠⅠ)/ 構成単位( [ [ ] ) = 25~98/2~35/0~40 (重量%) であることがさらに好ましく、構成単位 (1) / 構成単位(11) / 構成単位(111) = 40

~97/3~30/0~30 (重量%) であることがと りわけ好ましく、構成単位(1)/構成単位(11)/ 構成単位(III)=45~96/4~25/0~30 20 (重量%) であることが最も好ましい(但し、構成単位 (I)、構成単位(II)および構成単位(III)の 合計は100重量%である。)。

【0032】本発明のセメント分散剤は、前記一般式 (1) で示される不飽和(ポリ) アルキレングリコール エーテル系単量体(a)と前記一般式(2)で示される 不飽和モノカルボン酸系単量体(b)とを含む単量体成 分を共重合することによって得ることができる共重合体 を必須成分として含むものである。 -----

ルキレングリコールエーテル系単量体(a)の配合割合 は、単量体成分全体中の1重量%以上であることが好ま しく、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましく は20重量%以上、とりわけ好ましくは30重量%以 上、最も好ましくは45重量%以上であるのがよい。単 量体(a)の配合割合が単量体成分全体中1重量%未満 であると、セメントに対する分散性能が低下する傾向が

【0034】前記単量体成分における不飽和モノカルボ ン酸系単量体(b)の配合割合は、アクリル酸(塩)を 40 必須成分として含んでおれば特に制限はないが、単量体 成分全体中の60重量%以下であることが適当である。 好ましくは、50重量%以下、より好ましくは40重量 %以下、さらに好ましくは35重量%以下、とりわけ好 ましくは30重量%以下、最も好ましくは25重量%以 下である。単量体(b)の配合割合が単量体成分全体中 の60重量%を超えると、分散性能の経時的な低下(ス ランプロス) が著しくなり、充分な分散性能が発揮でき ないことがあり、好ましくない。

ルボン酸系単量体(b)は、アクリル酸またはその塩を 必須成分として含むことが重要である。アクリル酸また はその塩を必須成分とすることにより、得られる共重合 体は少量で優れた分散性を発揮することができる。アク リル酸またはその塩が含有されていないと、共重合反応 性が低下して高分子量の重合体が得られず、充分な分散 性能を発揮することができなくなる。アクリル酸または その塩の含有量としては、単量体成分全体中の1重量% 以上が好ましく、2重量%以上がより好ましく、3重量 %以上がさらに好ましく、4重量%以上がとりわけ好ま しい。なお、アクリル酸またはその塩の含有量の上限値 は、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)の含有量の上 限値と一致し、例えば、不飽和モノカルボン酸系単量体 (b)の含有量の上限値が50重量%の場合、アクリル 酸またはその塩の含有量は単量体成分全体中の1~50 重量%が好ましく、2~50重量%がより好ましく、3 ~50重量%がさらに好ましく、4~50重量%がとり わけ好ましい。なお、アクリル酸の塩としては、例え ば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機ア ミン塩等を挙げることができる。

【0036】前記単量体成分としては、前記単量体 (a)、単量体(b)のほかに、前述した、単量体 (a) および/または単量体(b) と共重合可能な単量 体 (c)を含むものでもよい。

【0037】前記共重合体を得る際の前記各単量体の比 率は、特に制限はないが、単量体(a)/単量体(b) /単量体(c)=1~99/1~60/0~70(重量 %)の範囲が適当であり、単量体(a)/単量体(b) /単量体 (c) = 5~99/1~50/0~60 (重量 【0033】前記単量体成分における不飽和(ポリ)ア 30 %)の範囲が好ましく、単量体(a)/単量体(b)/ 単量体(c)=10~99/1~40/0~50(重量 %)の範囲がより好ましく、単量体(a)/単量体 (b)/単量体(c)=25~98/2~35/0~4

0 (重量%)の範囲がさらに好ましく、単量体(a)/ 単量体(b)/単量体(c)=40~97/3~30/  $0\sim30$  (重量%) の範囲がとりわけ好ましく、単量体 (a) / 単量体(b) / 単量体(c) = 45~96/4 ~25/0~30 (重量%) の範囲が最も好ましい(但 し、単量体(a)、単量体(b)および単量体(c)の 合計は100重量%である。)。

【0038】本発明のセメント分散剤の必須成分である 共重合体は、例えば、前記単量体成分を、重合開始剤の 存在下で共重合させることにより容易に得ることができ るが、これに限定されない。例えば、単量体(a)の代 わりに、アルキレンオキシドを付加する前の単量体、す なわちメタリルアルコール等の不飽和アルコールを用 い、これを重合開始剤の存在下で単量体(b)と共重合 させた後(必要に応じ、これらの単量体と共重合可能な その他の単量体 (c) をさらに共重合させてもよい)、  $[0\ 0\ 3\ 5]$  前記単量体成分における前記不飽和モノカ 50 アルキレンオキシドを平均  $1\sim 3\ 0\ 0$  モル付加する方法 によっても得ることができる。

【0039】前記共重合体を得る際の共重合は、溶液重 合や塊状重合等の公知の方法で行なうことができる。溶 液重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その 際に使用される溶媒としては、水:メチルアルコール、 エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコ ール;ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサ ン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素; 酢酸エチル等のエステル化合物; アセトン、メチルエチ ルケトン等のケトン化合物; テトラヒドロフラン、ジオ 10 キサン等の環状エーテル化合物;等が挙げられるが、原 料単量体および得られる共重合体の溶解性から、水およ び炭素数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれ た少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも 水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点でさ らに好ましい。

11

【0040】水溶液重合を行なう場合は、ラジカル重合 開始剤として、水溶性の重合開始剤、たとえば、過硫酸 アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の 過硫酸塩;過酸化水素;2,2'-アゾビス-2-メチ 20 ルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、 2.2'-アゾピス-2-(2-イミダゾリン-2-イ ル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル 化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、との際、 亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ 二亜硫酸塩、次亜燐酸ナトリウム、モール塩等のFe ( I I ) 塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム 二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)等の促進 30 剤を併用することもできる。中でも、過酸化水素とし-アスコルビン酸(塩)等の促進剤との組み合わせが好ま しい。

【0041】また、低級アルコール、芳香族あるいは脂 肪族炭化水素、エステル化合物、あるいはケトン化合物 を溶媒とする溶液重合には、ベンゾイルパーオキシド、 ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等の パーオキシド: t-プチルハイドロパーオキシド、クメ ンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド;ア ゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物:等がラジカ 40 ル重合開始剤として用いられる。この際、アミン化合物 等の促進剤を併用することもできる。さらに、水ー低級 アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラ ジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始剤と促進剤 の組み合わせの中から適宜選択して用いることができ

【0042】塊状重合を行う場合は、ラジカル重合開始 剤として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオ キシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド; t

キシド等のハイドロパーオキシド:アゾビスイソブチロ ニトリル等のアゾ化合物が用いられる。

【0043】共重合の際の反応温度は、特に制限はない が、例えば、過硫酸塩を開始剤とした場合、反応温度は 40~90℃の範囲が適当であり、42~85℃の範囲 が好ましく、45~80℃の範囲がさらに好ましい。ま た、過酸化水素と促進剤としてL-アスコルビン酸

(塩) とを組み合わせて開始剤とした場合、反応温度は 30~90℃の範囲が適当であり、35~85℃の範囲 が好ましく、40~80℃の範囲がさらに好ましい。

【0044】共重合の際の重合時間は、特に限定されな いが、例えば、0.5~10時間の範囲が適当であり、 好ましくは0.5~8時間、さらに好ましくは1~6時 間の範囲が良い。重合時間が、この範囲より、長すぎた り短すぎたりすると、重合率の低下や生産性の低下をも たらし好ましくない。

【0045】共重合の際の全単量体成分の使用量は、他 の原料を含む全原料に対して10~99重量%の範囲が 適当であるが、20~98重量%の範囲が好ましく、3 0~95重量%の範囲がより好ましく、40~93重量 %の範囲がさらに好ましく、50~90重量%の範囲が とりわけ好ましく、60~90重量%の範囲が最も好ま しい。特に、全単量体成分の使用量がこの範囲より低す ぎると、重合率の低下や生産性の低下をもたらし好まし くない。

【0046】各単量体の反応容器への投入方法は特に限 定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、 全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法、一部 を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割もし くは連続投入する方法のいずれでも良い。具体的には、 単量体(a)の全量と単量体(b)の全量を反応容器に 連続投入する方法、単量体(a)の一部を反応容器に初 期に投入し、単量体(a)の残りと単量体(b)の全量 を反応容器に連続投入する方法、あるいは、単量体 (a)の一部と単量体(b)の一部を反応容器に初期に 投入し、単量体(a)の残りと単量体(b)の残りをそ れぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法 等が挙げられる。さらに、反応途中で各単量体の反応容 器への投入速度を連続的または段階的に変えて、各単量 体の単位時間あたりの投入重量比を連続的または段階的 に変化させることにより、構成単位(I)と構成単位 ( [ ] ) との比率が異なる2種以上の共重合体を重合反 応中に同時に合成するようにしてもよい。なお、ラジカ

【0047】共重合の際には、得られる共重合体の分子 量調整のため、連鎖移動剤を用いることができる。特 に、特に、全単量体成分の使用量が、重合時に使用する - ブチルハイドロバーオキシド、クメンハイドロバーオ 50 原料の全量に対して30重量%以上となる高濃度で重合

み合わせても良い。

ル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んでも良く、反 応容器へ滴下しても良く、また目的に応じてこれらを組 反応を行う場合には、連鎖移動剤を用いるのが好ましい。連鎖移動剤としては、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤を用いることができ、2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能である。さらに、共重合体の分子量調整のためには、単量体(c)として、(メタ)アリルスルホン酸(塩)類等の連鎖移動性の高い単量体 10を用いることも有効である。

【0048】所定の分子量の共重合体を再現性よく得るには、共重合反応を安定に進行させることが重要であることから、溶液重合を行なう場合には、使用する溶媒の25℃における溶存酸素濃度を5ppm以下とすることが好ましい。より好ましくは0.01~4ppm、さらに好ましくは0.01~2ppm、最も好ましくは0.01~1ppmの範囲がよい。なお、溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行なう場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲とすればよい。

【0049】なお、溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合 反応槽で行なってもよく、あらかじめ溶存酸素量を調整 した溶媒を用いてもよい。溶媒中の酸素を追い出す方法 としては、例えば、下記の(1)~(5)の方法が挙げ られる。

- (1)溶媒を入れた密閉容器内に窒素等の不活性ガスを 加圧充填した後、密閉容器内の圧力を下げることによ り、溶媒中の酸素分圧を低くする。窒素気流下で密閉容 器内の圧力を下げてもよい。
- (2)溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素等の不活性 30 ガスで置換したまま、液相部分を長時間激しく攪拌する。
- (3) 容器内に入れた溶媒に、窒素等の不活性ガスを長時間パブリングする。
- (4)溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。
- (5)配管の途中に静止型混合機(スタティックミキサー)を設置し、溶媒を重合反応槽に移送する配管内で窒素等の不活性ガスを混合する。

【0050】上記のようにして得られた共重合体は、そ 40のままでもセメント分散剤の主成分として用いることもできるが、取り扱い性の観点からは、pHを5以上に調整しておくことが好ましい。重合をpH5以上で行なってもよいが、その場合、重合率の低下が起こると同時に、共重合性が悪くなりセメント分散剤として性能が低下するので、pH5未満で共重合反応を行い、共重合後にpHを5以上に調整することが好ましい。pHの調整は、例えば、一価金属または二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩;アンモニア;有機アミン;等のアルカリ性物質を用いて行なうことができる。また、反応終了 50

後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。また、前記共重合体は、水溶液の形態でそのままセメント分散剤の主成分として使用しても良いし、あるいは、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用しても良い。

[0051]前記共重合体は、共重合体が有するカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数が、共重合体1g当たり3.30meq以下であることが好ましく、より好ましくは0.10~3.30meq/g、さらに好ましくは0.15~3.00meq/g、とりわけ好ましくは0.20~2.50meq/gの範囲がよい。

【0052】なお、前記共重合体におけるカルボキシル 基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ 当量数は、以下のようにして計算することができる。例 えば、単量体(b)としてアクリル酸を用い、単量体 (a) / 単量体(b) = 90/10 (重量%) の組成比 で共重合した場合、アクリル酸の分子量は72であるの で、共重合体1g当たりのカルボキシル基ミリ当量数  $tt. (0.1/72) \times 1000 = 1.39 \text{ (meq/}$ g)となる(計算例1)。また、例えば、単量体(b) としてアクリル酸ナトリウムを用い、単量体(a)/単 量体(b)=90/10(重量%)の組成比で共重合し た場合、アクリル酸ナトリウムの分子量は94であり、 アクリル酸の分子量は72であるので、共重合体1g当 たりのカルボキシル基ミリ当量数は、(0.1/94)  $/(0.9+0.1\times72/94)\times1000=1.0$ 9 (meq/g)となる(計算例2)。なお、重合時に はアクリル酸を用い、重合後に アクリル酸に由来する カルボキシル基を水酸化ナトリウムで中和した場合に も、計算例2と同様に計算できる。また、例えば、単量 体 (b) としてメタクリル酸ナトリウムおよびアクリル 酸ナトリウムを用い、単量体(a)/メタクリル酸ナト リウム/アクリル酸ナトリウム=90/5/5 (重量 %)の組成比で共重合した場合、メタクリル酸の分子量 は86、メタクリル酸ナトリウムの分子量は108、ア クリル酸の分子量は72、アクリル酸ナトリウムの分子 量は94であるので、共重合体1g当たりのカルボキシ ル基ミリ当量数は、(0.05/108+0.05/9 4) / (0. 9+0. 05×86/108+0. 05× 72/94)×1000=1.02 (meq/g)とな る(計算例3)。

【0053】前記共重合体の重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(以下「GPC」と呼ぶ)によるポリエチレングリコール換算で10,0000~300,000の範囲が適当であるが、10,000~500~100,000の範囲が好ましく、10,000~

30

80.000の範囲がより好ましく、10.000~7 0.000の範囲がさらに好ましい。このような重量平 均分子量の範囲を選ぶことで、より高い分散性能を発揮 するセメント分散剤が得られる。

15

【0054】本発明のセメント分散剤は、前記共重合体 を必須とするものである。本発明のセメント分散剤にお ける前記共重合体の含有量は、特に制限されないが、分 散剤中の固形分、すなわち不揮発分の20重量%以上で あることが好ましく、40重量%以上であることがより 好ましい。

【0055】本発明のセメント分散剤は、2種以上の共 重合体が組み合わせされたものであってもよい。例え ば、構成単位(I)と構成単位(II)との比率が異な る2種以上の共重合体の組み合わせや、前記単量体 (a) により導入された構成単位(I)のオキシアルキ レン基の平均付加モル数が異なる2種以上の共重合体の 組み合わせ等が可能である。

【0056】本発明のセメント分散剤は、前記共重合体 以外に、ポリアルキレングリコールを該共重合体に対し て1~50重量%含有するのが好ましい。より好ましく は2~50重量%、さらに好ましくは2~40重量%、 とりわけ好ましくは3~30重量%含有するのがよい。 ポリアルキレングリコールをも含有することにより、モ ルタルやコンクリートのワーカビリティをより向上させ ることができる分散剤となる。ポリアルキレングリコー ルの含有割合が1重量%未満であると、モルタルやコン クリートのワーカビリティの向上効果が不十分となり、 一方、50重量%を超えると、セメントに対する分散性 が低下することとなり好ましくない。

【0057】前記ポリアルキレングリコールとしては、 オキシアルキレン基の炭素数が2~18の範囲であるも のが適当であり、好ましくはオキシアルキレン基の炭素 数が2~8の範囲、より好ましくは2~4の範囲がよ い。さらに、前記ポリアルキレングリコールは水溶性で あることが必要であることから、親水性が高い炭素数2 のオキシアルキレン基、すなわちオキシェチレン基を少 なくとも必須とすることが好ましく、90モル%以上の オキシエチレン基を含むことがより好ましい。また、オ キシアルキレン基の繰り返し単位は同一であってもある いは異なっていてもよく、オキシアルキレン基が2種以 40 上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ラ ンダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよ い。また、ポリアルキレングリコールの末端基は、水素 原子、炭素数1~30のアルキル基または(アルキル) フェニル基が適当であるが、水素原子が好ましい。ま た、ポリアルキレングリコールの平均分子量としては、 500~200,000の範囲が好ましいが、1,00 0~100,000の範囲がより好ましく、2,000 ~50,000の範囲がさらに好ましい。

体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレング リコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ポ リエチレンポリプチレングリコール等が挙げられるが、 該ポリアルキレングリコールは水溶性であることが必要 であることから、親水性の高いオキシエチレン基を必須 成分として含むポリエチレングリコールまたはポリエチ レンポリプロピレングリコールが好ましく、ポリエチレ ングリコールが最も好ましい。

【0059】 このようなポリアルキレングリコールをも 含有するセメント分散剤は、例えば、単量体成分とし て、不純物としてポリアルキレングリコールを含む不飽 和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体 (a)を用いることによって、容易に得ることができ る。前記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル 系単量体(a)は、例えばメタリルアルコール、3-ブ テン-1-オール等の不飽和アルコール類に、アルキレ ンオキシドを付加することによって得ることができる が、この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール 類以外の飽和脂肪族アルコール類(メタノール、エタノ ール等) や水等の活性水素を有する化合物が存在してい ると、目的とする不飽和(ポリ)アルキレングリコール エーテル系単量体以外にポリアルキレングリコールを副 生することがある。この副生したポリアルキレングリコ ールを除去することなく、付加反応で得られた生成物を そのまま原料として用いることによって、精製工程等の 簡略化が図れると同時に、得られるセメント分散剤は、 共重合体とポリアルキレングリコールとを含有すること となり、硬化前のモルタルやコンクリートのワーカビリ ティをより向上させることができる。

【0060】不純物として含有するポリアルキレングリ コールの含有量は、不飽和(ポリ)アルキレングリコー ルエーテル系単量体に対して0.5~50重量%が適当 であるが、1~40重量%が好ましく、2~30重量% がより好ましく、3~20重量%がさらに好ましい。ポ リアルキレングリコールの割合が50重量%を超える と、重合反応時の単量体濃度が低下して重合率が低下す る傾向があるため、好ましくない。

【0061】本発明のセメント分散剤は、前記共重合体 以外に、前記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエー テル系単量体(a)を該共重合体に対して1~100重 量%含有するのが好ましい。より好ましくは2~100 重量%、さらに好ましくは3~90重量%、とりわけ好 ましくは5~80重量%含有するのがよい。不飽和(ボ リ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)をも 含有することにより、モルタルやコンクリートのワーカ ビリティをより向上させることができる分散剤となる。 不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) の含有割合が1重量%未満であると、モルタルや コンクリートのワーカビリティの向上効果が不十分とな 【0058】前記ポリアルキレングリコールとして、具 50 り、一方、100重量%を超えると、セメントに対する

分散性が低下することとなり好ましくない。

17

【0062】とのような前記不飽和(ポリ)アルキレン グリコールエーテル系単量体(a)をも含有するセメン ト分散剤は、前記共重合体を得る際の共重合時に、未反 応の不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単 量体(a)が生成した重合体に対して1~100重量% となる時点で重合反応を停止することによって、容易に 得ることができる。これにより、得られた生成物は共重 合体以外に、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエー テル系単量体 (a) を含有することとなり、優れた分散 10 性能を発揮することができる。重合反応を停止する時点 は、好ましくは、不飽和(ポリ)アルキレングリコール エーテル系単量体(a)が重合体に対して2~80重量 %残留している時点、より好ましくは3~70重量%残 留している時点、さらに好ましくは5~60重量%残留 している時点とするのがよい。未反応の不飽和(ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体(a)が生成し た重合体に対して1重量%未満となる時点で重合反応を 停止すると、得られるセメント分散剤が、モルタルやコ ンクリートのワーカビリティの向上効果が不十分なもの 20 となり、一方、100重量%を超える時点で重合反応を 停止すると、セメントに対する分散性が低下することと なる.

【0063】本発明のセメント分散剤の最も好ましい形 態は、前記ポリアルキレングリコールと前記不飽和(ポ リ) アルキレングリコールエーテル系単量体(a) とを ともに前記割合で含有するものである。これら両成分を 含むことにより、モルタルやコンクリートのワーカビリ ティに極めて優れた分散剤となる。

【0064】本発明のセメント分散剤は、各種水硬性材 料、すなわち、セメントや、石膏等のセメント以外の水 硬性材料に用いることができる。そして、水硬性材料と 水と本発明のセメント分散剤とを含有し、さらに必要に 応じて細骨材(砂等)や粗骨材(砕石等)を含む水硬性 組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタ ル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。

【0065】前記例示の水硬性組成物の中では、水硬性 材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一 般的であり、そのような本発明のセメント組成物は、前 記本発明のセメント分散剤、セメントおよび水を必須成 40 分として含んでなる。

【0066】本発明のセメント組成物において使用され るセメントとしては、特に限定はない。たとえば、ポル トランドセメント(普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫 酸塩及びそれぞれの低アルカリ形)、各種混合セメント (髙炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメ ント)、白色ポルトランドセメント、アルミナセメン ト、超速硬セメント(1クリンカー速硬性セメント、2 クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメン ト)、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメ 50 ン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、分子中にポ

ント(低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発 熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント)、超高 強度セメント、セメント系固化材、エコセメント(都市 てみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製 造されたセメント)等が挙げられ、さらに、高炉スラ グ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーア ッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉 末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加しても良い。 又、骨材として、砂利、砕石、水砕スラグ、再生骨材等 以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ 質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグ ネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0067】本発明のセメント組成物においては、その 1 m³ あたりの単位水量、セメント使用量及び水/セメ ント比にはとりたてて制限はなく、単位水量100~1 85 kg/m³、使用セメント量250~800 kg/ m<sup>1</sup>、水/セメント比(重量比)=0.1~0.7、好 ましくは単位水量120~175kg/m³、使用セメ ント量270~800kg/m³、水/セメント比(重 量比) = 0. 15~0.65が推奨される。このよう に、本発明のセメント組成物は、貧配合~富配合まで幅 広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コン クリート、単位セメント量が300kg/m³以下の貧 配合コンクリートのいずれにも有効である。また、本発 明のセメント組成物は、比較的高減水率の領域、すなわ ち、水/セメント比(重量比)=0.15~0.5(好 ましくは0.15~0.4)といった水/セメント比の 低い領域においても、良好に使用することができる。

【0068】本発明のセメント組成物における本発明の セメント分散剤の配合割合については、特に限定はない が、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に 使用する場合には、セメント重量の0.01~10重量 %、好ましくは0.02~5重量%、より好ましくは 0.05~3重量%となる比率の量を添加すれば良い。 この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性 の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記 配合割合が0.01重量%未満では性能的に不十分であ り、逆に10重量%を超える多量を使用しても、その効 果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。 【0069】また、本発明のセメント組成物は、コンク

リート2次製品用のコンクリート、遠心成形用コンクリ ート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリ ート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、高 流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレ ベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコン クリートにも有効である。

【0070】本発明のセメント組成物は、公知のセメン ト分散剤を含有していても良い。使用可能な公知のセメ ント分散剤としては、特に限定はなく、分子中にスルホ

リオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有する各種 ポリカルボン酸系分散剤が挙げられる。スルホン酸系分 散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩;ポリオ ール誘導体;ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物; メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物:ポリスチレンス ルホン酸塩;アミノアリールスルホン酸-フェノールー ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系等が挙 げられる。又、ポリカルボン酸系分散剤としては、例え ば、炭素数2~18のアルキレンオキシドを平均付加モ ル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有 10 するポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸 エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体とを必 須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重 合体: 炭素数2~3のアルキレンオキシドを平均付加モ ル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有 するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸 エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体と(メ タ)アクリル酸アルキルエステルの3種の単量体を必須 成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合 体: 炭素数2~3のアルキレンオキシドを平均付加モル 20 数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有す るポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エ ステル系単量体と (メタ) アクリル酸系単量体と (メ タ) アリルスルホン酸(塩)(あるいはビニルスルホン 酸(塩)あるいはp-(メタ)アリルオキシベンゼンス ルホン酸(塩)のいずれか)の3種の単量体を必須成分 として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体; エチレンオキシドを平均付加モル数で2~50付加した ポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコ ールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メ タ) アクリル酸系単量体と (メタ) アリルスルホン酸 (塩)の3種の単量体を必須成分として含む単量体成分 を共重合して得られる共重合体にさらに(メタ)アクリ ルアミド及び/又は2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合した共重合 体; エチレンオキシドを平均付加モル数で5~50付加 したポリオキシアルキレン鎖を有するポリエチレングリ コールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体とエチ レンオキシドを平均付加モル数で1~30付加したポリ ノ(メタ)アリルエーテル系単量体と(メタ)アクリル 酸系単量体と(メタ)アリルスルホン酸(塩)(あるい はp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩) のいずれか)の4種の単量体を必須成分として含む単量 体成分を共重合して得られる共重合体;炭素数2~18 のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付 加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレン グリコールモノ(メタ)アリルエーテル系単量体とマレ イン酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共

オキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオ キシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモ ノ(メタ)アリルエーテル系単量体とマレイン酸のポリ アルキレングリコールエステル系単量体とを必須成分と して含む単量体成分を共重合して得られる共重合体;炭 素数2~4のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2 ~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリ アルキレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテ ル系単量体とマレイン酸系単量体とを必須成分として含 む単量体成分を共重合して得られる共重合体:等が挙げ られる。尚、上記公知のセメント分散剤は、複数の併用 も可能である。

【0071】尚、上記公知のセメント分散剤を用いる場 合、本発明のセメント分散剤と公知のセメント分散剤と の配合重量比は、使用する公知のセメント分散剤の種 類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決めら れないが、好ましくは5:95~95:5、より好まし くは10:90~90:10の範囲内である。

【0072】さらに、本発明のセメント組成物は、以下 の(1)~(20)に例示するような他の公知のセメン ト添加剤(材)を含有することができる。

【0073】(1)水溶性高分子物質:ポリアクリル酸 (ナトリウム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポ リマレイン酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸 共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物: メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチ ルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキ シメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒ ドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルローズ 30 エーテル類;メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒ ドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルロ ース等の多糖類のアルキル化もしくはヒドロキシアルキ ル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素 数8~40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性 置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造とし て含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖 誘導体:酵母グルカンやキサンタンガム、β-1.3グ ルカン類(直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙 げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレロ オキシアルキレン鎖を有するポリエチレングリコールモ 40 グルカン、ラミナラン等)等の微生物醗酵によって製造 される多糖類;ポリアクリルアミド;ポリビニルアルコ ール;デンプン;デンプンリン酸エステル;アルギン酸 ナトリウム:ゼラチン:分子内にアミノ基を有するアク リル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

> 【0074】(2) 高分子エマルジョン: (メタ) アク リル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

【0075】(3)遅延剤:グルコン酸、グルコヘプト ン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これ らの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウ 重合して得られる共重合体;炭素数2~4のアルキレン 50 ム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又 は有機塩等のオキシカルボン酸;グルコース、フラクト ース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピ オース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三 糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又は デキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖 類:ソルビトール等の糖アルコール:珪弗化マグネシウ ム;リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類;アミノ カルボン酸とその塩:アルカリ可溶タンパク質:フミン 酸;タンニン酸;フェノール;グリセリン等の多価アル コール;アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒド 10 ロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジ アミンテトラ( メチレンホスホン酸) 、ジエチレントリ アミンペンタ( メチレンホスホン酸) 及びこれらのアル カリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びそ の誘導体等。

21

【0076】(4)早強剤・促進剤:塩化カルシウム、 亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、 ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩;塩化鉄、塩 化マグネシウム等の塩化物;硫酸塩;水酸化カリウム; 水酸化ナトリウム;炭酸塩;チオ硫酸塩;ギ酸及びギ酸 20 カルシウム等のギ酸塩;アルカノールアミン;アルミナ セメント;カルシウムアルミネートシリケート等。 【0077】(5)鉱油系消泡剤:燈油、流動パラフィ ン等。

【0078】(6)油脂系消泡剤:動植物油、どま油、 ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。 【0079】(7)脂肪酸系消泡剤:オレイン酸、ステ アリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。 【0080】(8)脂肪酸エステル系消泡剤:グリセリ ンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソル 30 ビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエー ト、天然ワックス等。

【0081】(9)オキシアルキレン系消泡剤:(ポ リ) オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等 のポリオキシアルキレン類;ジエチレングリコールヘブ チルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、 ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチ レンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテ ル、炭素原子数12~14の高級アルコールへのオキシ エチレンオキシプロピレン付加物等の(ポリ)オキシア 40 ルキルエーテル類:ポリオキシプロピレンフェニルエー テル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の (ポリ) オキシアルキレン (アルキル) アリールエーテ ル類;2、4、7、9ーテトラメチルー5ーデシンー 4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2、5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オー ル等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付 加重合させたアセチレンエーテル類;ジエチレングリコ ールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリ ル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エス 50 ルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を

テル等の (ポリ) オキシアルキレン脂肪酸エステル類; ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステ ル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エス テル等の (ポリ) オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エ ステル類:ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナ トリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエー テル硫酸ナトリウム等の(ポリ)オキシアルキレンアル キル (アリール) エーテル硫酸エステル塩類: (ポリ) オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の(ポリ) オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類:ポリオキ シエチレンラウリルアミン等の(ポリ)オキシアルキレ ンアルキルアミン類:ポリオキシアルキレンアミド等。 【0082】(10)アルコール系消泡剤:オクチルア ルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコ

22

【0083】(11)アミド系消泡剤:アクリレートボ リアミン等。

ール、グリコール類等。

【0084】(12) リン酸エステル系消泡剤: リン酸 トリプチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

【0085】(13)金属石鹸系消泡剤:アルミニウム ステアレート、カルシウムオレエート等。

【0086】(14)シリコーン系消泡剤:ジメチルシ リコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジ ョン、有機変性ポリシロキサン(ジメチルポリシロキサ ン等のポリオルガノシロキサン)、フルオロシリコーン

【0087】(15) AE剤:樹脂石鹸、飽和あるいは不 飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウ リルサルフェート、ABS (アルキルベンゼンスルホン 酸)、LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)、アル カンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル (フェ ニル) エーテル、ポリオキシエチレンアルキル(フエニ ル) エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチ レンアルキル (フェニル) エーテルリン酸エステル又は その塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、α-オレフィンスルホネート等。

【0088】(16)その他界面活性剤:オクタデシル アルコールやステアリルアルコール等の分子内に6~3 0個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエ チルアルコール等の分子内に6~30個の炭素原子を有 する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の 分子内に6~30個の炭素原子を有する1価メルカプタ ン、ノニルフェノール等の分子内に6~30個の炭素原 子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分 子内に6~30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン 酸やステアリン酸等の分子内に6~30個の炭素原子を 有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオ キシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させ たポリアルキレンオキシド誘導体類:アルキル基又はア 有する2 個のフェニル基がエーテル結合した、アルキル ジフェニルエーテルスルホン酸塩類:各種アニオン性界 面活性剤:アルキルアミンアセテート、アルキルトリメ チルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活 性剤:各種ノニオン性界面活性剤;各種両性界面活性剤

【0089】(17)防水剤:脂肪酸(塩)、脂肪酸エ ステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、 ワックス等。

【0090】(18)防錆剤:亜硝酸塩、リン酸塩、酸 10 化亜鉛等。

【0091】(19)ひび割れ低減剤:ポリオキシアル キルエーテル等。

【0092】(20) 膨張材; エトリンガイト系、石炭 系等。

【0093】その他の公知のセメント添加剤(材)とし ては、たとえば、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減 剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベ リング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることが できる。なお、上記公知のセメント添加剤(材)は、複 20 数の併用も可能である。

【0094】本発明のセメント組成物において、セメン トおよび水以外の成分についての特に好適な実施形態と しては、次の1)~7)が挙げられる。

【0095】1) ①本発明のセメント分散剤、②オキシ アルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。 なお、2のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比とし ては、〇のセメント分散剤に対して0.01~10重量 %の範囲が好ましい。

【0096】2) ①本発明のセメント分散剤、②炭素数 30 2~18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~ 300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリア ルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系 単量体と、(メタ)アクリル酸系単量体およびこれらの 単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体(特公昭 59-18338号公報、特開平7-223852号公 報、特開平9-241056号公報等参照)、3オキシ アルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。 なお、●のセメント分散剤と●の共重合体との配合重量 比としては、5:95~95:5の範囲が好ましく、1 0:90~90:10の範囲がより好ましい。3のオキ シアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメ ント分散剤と②の共重合体との合計量に対して0.01 ~10重量%の範囲が好ましい。

【0097】3) ②本発明のセメント分散剤、②分子中 にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の2成分を 必須とする組み合わせ。スルホン酸系分散剤としては、 リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリ ン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリ スチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸-フ 50 ングリコールエーテル系単量体の製造時に副生するポリ

ェノールーホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン 酸系の分散剤等が使用可能である。なお、Φのセメント 分散剤と②のスルホン酸系分散剤との配合重量比として は、5:95~95:5の範囲が好ましく、10:90 ~90:10の範囲がより好ましい。

【0098】4) **①**本発明のセメント分散剤、**②**リグニ ンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。な お、①のセメント分散剤と②のリグニンスルホン酸塩と の配合重量比としては、5:95~95:5の範囲が好 ましく、10:90~90:10の範囲がより好まし

【0099】5)①本発明のセメント分散剤、②材料分 離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低 減剤としては、非イオン性セルローズエーテル類等の各 種増粘剤、部分構造として炭素数4~30の炭化水素鎖 からなる疎水性置換基と炭素数2~18のアルキレンオ キシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキ シアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。 なお、①のセメント分散剤と②の材料分離低減剤との配 合重量比としては、10:90~99.99:0.01 の範囲が好ましく、50:50~99.9:0.1の範 囲がより好ましい。この組み合わせからなるセメント組 成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリー ト、セルフレベリング材として好適である。

【0100】6) ②本発明のセメント分散剤、②遅延剤 の2成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、グ ルコン酸(塩)、クエン酸(塩)等のオキシカルボン酸 類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコー ル類、アミノトリ(メチレンホスホン酸)等のホスホン 酸類等が使用可能である。なお、◎のセメント分散剤と ②の遅延剤との配合重量比としては、50:50~9 9.9:0.1の範囲が好ましく、70:30~99: 1の範囲がより好ましい。

【0101】7)①本発明のセメント分散剤、②促進剤 の2成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、塩 化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の 可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の 塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ 酸塩類等が使用可能である。なお、①のセメント分散剤 40 と②の促進剤との配合重量比としては、10:90~9 9.9:0.1の範囲が好ましく、20:80~99: 1の範囲がより好ましい。

[0102]

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的 に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものでは ない。なお、下記実施例、比較例および表中、特にこと わりのない限り、「%」は重量%を、「部」は重量部を 表すものとする。

【0103】製造例において、不飽和(ポリ)アルキレ

アルキレングリコールの生成量は、下記の条件で測定し

【0104】<ポリアルキレングリコールの生成量の測 定条件>

機 種:島津製作所社 LC-10

検出器:示差屈折計(RI)検出器(HITACHI

3350 RI MONITOR)

溶離液:種類 イオン交換水

流量 1.5m1/分

31014.6×300mm

温度 40℃

実施例および比較例における各単量体の反応率および得 られた共重合体の重量平均分子量は、下記の条件で測定 した。

【0105】<各原料単量体の反応率測定条件>

機 種:日本分光社 Borwin

検出器:示差屈折計(RI)検出器(HITACHI

3350 RI MONITOR)

溶離液:種類 アセトニトリル/0.1%りん酸イオン 20 交換水溶液=50/50(vol%)

流量 1.0ml/分

カラム: 種類 東ソー (株) 製「ODS-120T+O DS-80Ts J 各4. 6×250mm

温度 40℃

<共重合体の重量平均分子量測定条件>

機種 :Waters LCMl

検出器:示差屈折計 (RI) 検出器 (Waters41 0)

ウムイオン交換水溶液=40/60(vo1%)、酢酸 でpH6.0に調整

流量 0.6m1/分

カラム: 種類 東ソー (株) 製、「TSK-GEL G 4000SWXL]+[G3000SWXL]+[G2 000SWXL」+「GUARD COLUMN」各 7.  $8 \times 300 \, \text{mm}$ , 6.  $0 \times 40 \, \text{mm}$ 

温度 40℃

検量線:ポリエチレングリコール基準

<実施例1-セメント分散剤(1)の製造>温度計、攪 40 拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容 器にイオン交換水50.6部、メタリルアルコールにエ チレンオキサイドを50モル付加した不飽和アルコール 158. 6部を仕込み、65℃に昇温した後、そこへ過 酸化水素30%水溶液0.8部を添加した。次に、アク リル酸21、4部とイオン交換水8、6部との混合物、 および、3-メルカプトプロピオン酸0.78部とイオ ン交換水29.2部との混合物を、それぞれ反応容器内 に3時間かけて滴下し、それと同時に、 L-アスコルビ ン酸0.3部とイオン交換水29.7部との混合物を反 50 と同時に、L-アスコルビン酸1.5部とイオン交換水

応容器内に3.5時間かけて滴下した。その後、60分 間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結さ せ、その後、65℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶 液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量27.8 00の重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤 (1)を得た。

【0106】<実施例2-セメント分散剤(2)の製造 >温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガ ラス製反応容器にイオン交換水40.1部、メタリルア カラム:種類 昭和電工(株)製「ShodexGF-10 ルコールにエチレンオキサイドを50モル付加した不飽 和アルコール159、1部、およびマレイン酸10、2 部を仕込み、65℃に昇温した後、そこへ過酸化水素3 0%水溶液0. 7部を添加した。次に、アクリル酸1 0. 8部とイオン交換水19. 2部との混合物、およ び、3-メルカプトプロピオン酸0.33部とイオン交 換水29.7部との混合物を、それぞれ反応容器内に3 時間かけて滴下し、それと同時に、L-アスコルビン酸 0. 3部とイオン交換水29. 7部との混合物を反応容 器内に3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引 き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させ、そ の後、65℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用 いて反応溶液を中和し、重量平均分子量29,100の 重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤(2)を 得た。

【0107】<実施例3-セメント分散剤(3)の製造 >温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガ ラス製反応容器にイオン交換水48.1部、3-ブテン -1-オールにエチレンオキサイドを50モル付加した 不飽和アルコール158.6部を仕込み、80℃に昇温 溶離液:種類 アセトニトリル/0.05M酢酸ナトリ 30 した後、そこへ過酸化水素30%水溶液3.3部を添加 した。次に、アクリル酸21.4部とイオン交換水8. 6部との混合物、および、3-メルカプトプロピオン酸 0.27部とイオン交換水29.7部との混合物を、そ れぞれ反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時 に、L-アスコルビン酸1.3部とイオン交換水28. 7部との混合物を反応容器内に3.5時間かけて滴下し た。その後、60分間引き続いて80℃に温度を維持し 重合反応を完結させ、その後、80℃以下の温度で水酸 化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平 均分子量30、300の重合体水溶液からなる本発明の セメント分散剤(3)を得た。

> 【0108】<比較例1-比較セメント分散剤(1)の 製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備え たガラス製反応容器にイオン交換水77.5部、アリル アルコールにエチレンオキサイドを25モル付加した不 飽和アルコール158.6部を仕込み、80℃に昇温し た後、そとへ過酸化水素30%水溶液3.9部を添加し た。次に、アクリル酸21.4部とイオン交換水8.6 部との混合物を反応容器内に3時間かけて滴下し、それ

28.5部との混合物を反応容器内に3.5時間かけて 滴下した。その後、60分間引き続いて80℃に温度を 維持し重合反応を完結させ、その後、80℃以下の温度 で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、 重量平均分子量19,700の重合体水溶液からなる比 較セメント分散剤(1)を得た。

【0109】<比較例2-比較セメント分散剤(2)の 製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備え たガラス製反応容器にイオン交換水89.6部、メタリ ルアルコールにエチレンオキサイドを50モル付加した 10 た。 不飽和アルコール166.6部、およびマレイン酸1 【0 3.4部を仕込み、65℃に昇温した後、そこへ過酸化 水素30%水溶液0.4部を添加した。次に、L-アス コルビン酸0.2部とイオン交換水29.8部との混合 物を反応容器内に3.5時間かけて滴下した。その後、 60分間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完 結させ、その後、65℃以下の温度で水酸化ナトリウム 水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量3 1,100の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤 (2)を得た。 20 剤匠

【0110】<比較例3-比較セメント分散剤(3)の製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水88.3部、アリルアルコールにエチレンオキサイドを50モル付加した不飽和アルコール166.6部、およびマレイン酸13.4部を仕込み、65℃に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液1.7部を添加した。次に、L-アスコルビン酸0.7部とイオン交換水29.3部との混合物を反応容器内に3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させ、その後、65℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量20,40の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤(3)を得た。

【0111】<比較例4-比較セメント分散剤(4)の 製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備え たガラス製反応容器にイオン交換水87.8部、3-ブ テン-1-オールにエチレンオキサイドを50モル付加 した不飽和アルコール159.6部、およびマレイン酸 20.4部を仕込み、60°Cに昇温した後、そこへ過酸 40 化水素30%水溶液2.2部を添加した。次に、L-ア スコルビン酸0.9部とイオン交換水29.1部との混 合物を反応容器内に3.5時間かけて滴下した。その

後、60分間引き続いて60℃に温度を維持し重合反応を完結させ、その後、60℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量19、800の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤(4)を得た。

【0112】<モルタル試験(モルタルフロー値の測定)>以上のようにして得られた本発明のセメント分散剤(1)~(3)および比較セメント分散剤(1)~(4)を用いてモルタルを調製し、モルタル試験を行っ

【0113】モルタル試験は、いずれも25℃に調温した材料を用いて、25℃雰囲気下で行った。試験に使用した材料およびその配合は、以下の通りである。

【0114】(配合A) 表1に結果を示す試験の配合は、普通ポルトランドセメント(太平洋セメント製)800g、豊浦標準砂400g、本発明のセメント分散剤あるいは比較セメント分散剤を含むイオン交換水205g(水/セメント(重量比)=0.256)である。なお、各セメント分散剤の添加量(セメントに対する分散剤固形分の重量%)は表1に示す。

【0115】(配合B) 表2に結果を示す試験の配合は、普通ポルトランドセメント(太平洋セメント製)600g、豊浦標準砂600g、本発明のセメント分散剤または比較セメント分散剤を含むイオン交換水240g(水/セメント(重量比)=0.400)である。なむ、各セメント分散剤の添加量(セメントに対する分散剤固形分の重量%)は表2に示す。

【0116】(モルタルフロー値の測定)ホパート型モルタルミキサー(ホパート社製、型番N-50)を用いて、前記セメントと前記砂のみを30秒間低速で空練りし、その後、前記セメント分散剤を含むイオン交換水を加えて3分間中速で混練することにより、モルタルを調製した。

【0117】得られたモルタルを、直ちに、水平なテーブルに置かれた内径と高さがともに55mmである中空円筒に、摺り切りまで充填し、混練開始5分後、この円筒を静かに垂直に持ち上げ、テーブルに広がったモルタルの長径(mm)と短径(mm)を測定し、その平均値をモルタルフロー値とした。結果を表1および表2に示す。

【0118】 【表1】

セメント分散剤 モルタルフロー値 (mm) 種類 泐歱 % 実施列! セメント分散剤(1) 0.20 163 セメント分散剤(2) 147 実施列2 0.20 **山較列1** 比較セメント分散剤(1) 0.20 59 出版例2 **比較セメント分散剤(2)** 0.20 70 比較例3 比較セメント分散剤(3) 0. 20 5.9

[0119]

#### \* \* 【表2】

	セメント分散剤	モルタルフロー値		
	種類	添運 (%)	(mm)	
実施列3	セメント分散剤(3)	0.18	169	
<b>出级列</b> 4	<b>比較セメント分散剤(4)</b>	0. 18	71	

【0120】表1および表2から、炭素数3のアルケニ ル基(アリル基)を有する不飽和ポリアルキレングリコ ールエーテル系単量体を用いた比較セメント分散剤 (1) および(3)、アクリル酸(塩)が単量体成分と して配合されていない比較セメント分散剤(2)および (4)を添加したモルタルは、いずれも充分なモルタル フロー値が得られなかったのに対し、本発明のセメント 分散剤を添加したモルタルは、いずれも高いモルタルフ ロー値を示すことが判った。

29

【0121】(製造例1)温度計、攪拌機、窒素及びア ルキレンオキシド導入管を備えたステンレス製高圧反応 器に、不飽和アルコールとしてメタリルアルコール(2) -メチル-2-ブロペン-1-オール)196部、付加 30 お、アルキレンオキシド付加反応は全て150℃で行な 反応触媒として水酸化ナトリウム3. 1部を仕込み、攪 拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で150 ℃まで加熱した。そして、安全圧下で150℃を保持し たままエチレンオキシド6310部を反応器内に導入 し、アルキレンオキシド付加反応が完結するまでその温 度を保持して反応を終了した。得られた反応生成物(以 下、M-1と称す。)は、メタリルアルコールに平均5 0 モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキ レングリコールエーテル系単量体(以下、MAL-50※

※と称す。)とともに、副生成物としてポリアルキレング リコール (ポリエチレングリコール) を含むものであ 20 り、ポリエチレングリコールの生成量は、不飽和ポリア ルキレングリコールエーテル系単量体に対して5.0% であった。

【0122】(製造例2~5)不飽和アルコール、付加 反応触媒である水酸化ナトリウム、アルキレンオキシド の種類および量を表3に示すように変更したこと以外は 製造例1と同様にして、不飽和アルコールへのアルキレ ンオキシド付加反応を行ない、不飽和ポリアルキレング リコールエーテル系単量体とポリアルキレングリコール \_とを含む反応生成物(M-2)~(M-5)を得た。な い、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの2種類 のアルキレンオキシドを用いた場合は、不飽和アルコー ルにまずプロビレンオキシド全量を付加させた後、次に エチレンオキシドを付加させるという方法でブロック状 付加物を得た。得られた反応生成物における不飽和ポリ アルキレングリコールエーテル系単量体に対する副生ポ リアルキレングリコール生成量は表3に示す。

[0123]

【表3】

<b>夏</b> 皮肤	反使 成特 号	不能和的 70年20年2	不嫌のルコール		エチレンオキシド		プロピレンオキシド		水酸化 かん	副生ポリアルキレン グリコール	
製造例	7	松-沃沃 斯森 略号	種類	鄉	使用量	平均	佛	平均付加助数	(部)	棚買	뾇
1	M-1	MAC800	メタカテルコール	196	6310	50		_	3. 1	<i>ネロテング・ロー</i> も	5. 0
2	M-2	M4L-75	炒州ロール	131	6 325	75	_	_	3. 1	オロチレングロール	5. 3
3	M-3	MAL100	<i>19川</i> 7月ニール	98	6390	100	_	_	3. 1	和近沙门口山	6. 4
4	M-4	MAL-200	<i>ነዋ፤ጠ</i> ረ- <i>៤</i>	49	6726	200	_	_	3. 1	<b>₹ロ</b> 5℃がローレ	12. 0
5	M-5	MAL-70E 0670	<i>)タル</i> アルコール	70	3 184	70	294	5	1. 7	机场次配比 次和十	5. 5

31

冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水27 9部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量 体として製造例1で得られた反応生成物(M-1)42 0部(MAL-50を400部、ポリエチレングリコー ルを20部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容 器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.734部と イオン交換水13.94部とからなる過酸化水素水溶液 を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に 維持した後、不飽和モノカルボン酸系単量体としてアク リル酸65.0部を反応容器内に3時間かけて滴下し、 それと同時に、イオン交換水18.05部にL-アスコ ルビン酸0.950部および3一メルカプトプロピオン 酸1.718部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて 滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維 持した後、重合反応を終了した。なお、重合成分濃度 (全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は60% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナ トリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本 発明のセメント分散剤(4)を得た。

【0125】各原料単量体の反応率(%)および得られ 20 た分散剤に含まれる共重合体の分析結果〔共重合組成比 (%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単 量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換 算のカルボン酸量(meq/g )、重量平均分子量、中和型 共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエー テル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対する ポリアルキレングリコールの含有量(%)]を表5に示 す。

【0126】<実施例5~9-セメント分散剤(5)~ (9)の製造>初期仕込みするイオン交換水の量、不飽 30 和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の種類と 量、過酸化水素水溶液における過酸化水素とイオン交換 水の量、不飽和モノカルボン酸系単量体の種類と量、そ の他の単量体の種類と量、L-アスコルビン酸、3-メ ルカプトプロピオン酸およびこれらを溶解させる溶解イ オン交換水の量を、表4に示すように変更したこと以外 は、実施例4と同様にして、本発明のセメント分散剤 (5)~(9)を得た。なお、その他の単量体は、不飽 和モノカルボン酸系単量体とともに、3時間かけて滴下 した。

【0127】各原料単量体の反応率(%)および得られ た分散剤に含まれる共重合体の分析結果を表5に示す。 【0128】 < 比較例5 - 比較セメント分散剤(5)の 製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および 還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1110部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を6 5℃に保った状態で、過酸化水素0.839部とイオン 交換水15.94部とからなる過酸化水素水溶液を添加 した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持し

コールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不 飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(ポリ アルキレングリコール含まず)200部とイオン交換水 50.00部との混合物を、それぞれ反応容器内に3時 間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水20.6 4部にL-アスコルビン酸1.086部および3-メル カプトプロピオン酸0.655部を溶解させた水溶液を 3. 5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて 65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。な お、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量 %濃度)は20%であった。その後、重合反応温度以下 の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をp H7に中和し、比較セメント分散剤(5)を得た。

【0129】各原料単量体の反応率(%)および得られ た分散剤に含まれる共重合体の分析結果[共重合組成比 (%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単 量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換 算のカルボン酸量(meq/g )、重量平均分子量、中和型 共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエー テル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対する ポリアルキレングリコールの含有量(%)]を表5に示 す。

【0130】<比較例6-比較セメント分散剤(6)の 製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および 還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 916部、メタリルアルコールに平均25モルのエチレ ンオキシドと平均25モルのプロピレンオキシドとが付 加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量 体(ポリアルキレングリコール含まず)200部とを仕 込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状 態で、過酸化水素0.307部とイオン交換水5.84 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素 水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル 酸32.3部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それ と同時に、イオン交換水7.56部にL-アスコルビン 酸0.398部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて 滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維 持した後、重合反応を終了した。なお、重合成分濃度 (全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は20% であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナ トリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、比

【0131】各原料単量体の反応率(%)および得られ た分散剤に含まれる共重合体の分析結果〔共重合組成比 (%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単 量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換 算のカルボン酸量(meq/q)、重量平均分子量、中和型 共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエー テル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対する た後、メタクリル酸98.5部、および、メタリルアル 50 ポリアルキレングリコールの含有量(%)〕を表5に示

較セメント分散剤(6)を得た。

す。

【0132】<比較例7-比較セメント分散剤(7)の 製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および 還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 88. 3部、アリルアルコールに平均50モルのエチレ ンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコール エーテル系単量体(ポリアルキレングリコール含まず) 166.6部、およびマレイン酸13.4部を仕込み、 65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、 過酸化水素30%水溶液1.7部を添加した。次いで、 イオン交換水29.3部にL-アスコルビン酸0.7部 を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その 後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合 反応を終了した。なお、重合成分濃度(全単量体成分の 全原料に対する重量%濃度)は60%であった。その \*

33

\*後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液 を用いて反応溶液をpH7に中和し、比較セメント分散 剤(7)を得た。

【0133】各原料単量体の反応率(%)および得られ た分散剤に含まれる共重合体の分析結果〔共重合組成比 (%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単 量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換 算のカルボン酸量(meq/g )、重量平均分子量、中和型 共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエー 10 テル系単量体の含有量 (%)、中和型共重合体に対する ポリアルキレングリコールの含有量(%)]を表5に示

[0134] 【表4】

	ソク・リコールエーテル系 仕 単量体 おン				注沙林 半量体	は、その他の単 体 量体		過酸化 溶解体 水素 ン交換 水		L-7/ユル 3-メメク ピン酸 プトプロ ピオン酸		
	種類	部	部	稚類	部	種類	部	部	部	部	部	部
実施例 4	<b>¥</b> −1	420	279	AA	65. 0	-	0.0	0, 734	13.94	0. 950	1.718	18. 05
実施例 5	¥-2	421	275	AA	43. 8	-	0. 0	0, 494	9, 39	0. 640	1.774	12. 16
実施例 6	M-3	426	277	AA	43.8		0.0	0. 474	9.01	0, 614	2. 221	11. 67
実施例 7	₩-4	448	282	AA	54.1	Γ	0. 0	0. 541	10. 28	0, 701	4. 901	13. 32
実施例8	M-5	422	276	AA	43.8		0.0	0. 492	9.36	0, 638	1.537	12.12
実施例 9	W-1	420	282	AA	55. 7	HEA	12. 1	0. 717	13, 62	0. 928	2, 238	17.64

[0135]

#### ※ ※【表5】

	各學學本心反応率 (%)	共重合体组成比 (94)	AO体由	東井和 接籍 域(基础 (next/g)	點	AO(本 含有量 (%) + 1	和加州。 四十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二
i	AO体/ AA/ その他	AO体/ AA/ その他	来 <b>用设</b> 位 (1996)				
实施列4	94.1/97.0/ 0.0	85.65/14.35/ 0.0	15.9	1.992	31000	5.1	4.4
実施列5	90.1/94.6/ 0.0	89.7/10.3/ 0.0	15.7	1. 431	29200	9.6	5.1
要越到6	92.6/94.8/ 0.0	89.93/10.07/ 0.0	12.6	1. 399	30900	7.0	6.0
実施別7	91.4 /97.6/ 0.0	87.39/12.61/ 0.0	5.3	1.752	35800	7.9	11.0
<b>美紀</b> 8	88.7/95.3/ 0.0	89.48/10.52/ 0.0	15.1	1.461	32300	11.0	5.4
黄地列9	92.7/ 96.6/HEA 94.3	85.04/12.34/H5A 2.62	16.2	1.714	30100	6.5	44
出995	24.0 /0.0/ NA 94.5	63.3 / 0.0/ MAA 36.7	42	7. 303	27500	101.5	O.O
H\$\$946	40.5/ 0.0/ MM 93.8	79.2 / 0.0/ MM 20.8	9.2	2.855	26000	104.3	0.0
出数例7	78.0/ 0.0/ MA 90.0	91.5 / 0.0/ MA 8.5	35.6	1. 466	20400	25.0	0.0

注: +1および+2は、いずれも中国型共産合体ンでする合有量である。

【0136】なお、表4および表5においては、下記の 40 し、下記の方法でスランプフロー値の経時変化、空気 略号を用いた。

AO体:不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単

量体

AA:アクリル酸

MAA:メタクリル酸

MA:マレイン酸

HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート

<コンクリート試験>以上のようにして得られた本発明 のセメント分散剤(4)~(9)および比較セメント分 散剤(5)~(7)を用いてコンクリート組成物を調製 50

量、および混練時間を測定した。結果を表6に示す。

【0137】コンクリート組成物の調製は、次のように して行なった。まず、細骨材(大井川水系産陸砂)64 5.3kg/m'を50L強制式パン型ミキサーにより 10秒間混練した後、セメント(太平洋セメント製普通 ポルトランドセメント)660kg/m'を加えて10 秒間混練した。その後、初期のスランプフロー値が60 0±50mmとなる量のセメント分散剤を含む水道水1 65kg/m³を加えて90秒間混練した。但し、組成 物が均一になる時間が60秒を超えた場合には、均一と

なった時点からさらに30秒間混練を継続した。その 後、さらに粗骨材(青梅産砕石)941.3kg/m3 を加えて90秒間混練して、コンクリート組成物を得 た。なお、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート 組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、市販のオ キシアルキレン系消泡剤を用いて、空気量が1.0± 0.3 v o 1%となるように調整した。なお、水/セメ ント比(重量比)=0.25、細骨材率[細骨材/(細 骨材+粗骨材)](容積比)=0.403であった。セ

するセメント分散剤中の固形分[不揮発分]の量)(重

量%) およびセメントに対するセメント分散剤中の共重

合体の量(重量%)は表6に示す。なお、セメント分散

剤中の固形分[不揮発分]は、適量のセメント分散剤を

130℃で加熱乾燥することにより揮発成分を除去して

測定し、セメントと配合する際に所定量の固形分〔不揮

発分〕が含まれるように分散剤を計量して使用した。 【0138】1) スランプフロー値の経時変化; JIS - A - 1 1 0 1 に進じて測定した。

て測定した。

【0140】3) 混練時間; コンクリート組成物調製時 に、水道水およびセメント分散剤を加えてから粗骨材を 加えるまでの混練に要した時間を混練時間とした。

\*【0141】 <硬化時間の測定>以上のようにして得ら れた本発明のセメント分散剤(4)~(9)および比較 セメント分散剤(5)~(7)を用いてセメントペース トを調製し、下記の方法で硬化時間を測定した。結果を 表6に示す。

【0142】セメント(太平洋セメント製普通ポルトラ ンドセメント) 1500gに、セメント分散剤を含むイ オン交換水375g (水/セメント比 (重量比) = 0. 25) を加え、ホバート型モルタルミキサー(ホバート メントに対するセメント分散剤の使用量(セメントに対 10 社製、型番N-50)を用いて5分間中速で混練するこ とにより、セメントペーストを調製した。なお、セメン トに対するセメント分散剤の使用量(セメントに対する セメント分散剤中の固形分[不揮発分]の量)(重量 %)は、上記コンクリート試験において600±50m mのスランプフロー値が得られた量とした。

囲を断熱材で覆った1000mlのガラス瓶に入れ、セ メントペーストの中心に温度記録計に接続した温度計を 固定し、セメントペーストの温度の経時変化を測定し 【0139】2) 空気量; JIS-A-1128に準じ 20 た。混練開始時点から、セメントペーストの硬化時の発

【0143】得られたセメントペーストを、直ちに、周

熱によって最髙温度に到達するまでの時間を硬化時間と した。結果を表6に示す。

[0144]

【表6】

	描绘	(Mm) (wo		空衰量 (voly)	通動	硬(時間) (時間)	
	00	890 H	5分後	30分後			
実施列4	0. 183	0.200	635	417	0. 9	120	6
到加列5	Q. 161	Q. 185	565	340	0. 8	190	6
実施列6	0.168	0. 190	583	300	0. 9	170	5. 5
実施列7	0. 210	0. 250	568	355	1. 1	170	6. 5
実施列8	0. 189	0. 220	620	405	0. 7	200	6
実施列9	0. 189	0. 210	588	375	0. 8	160	5. 5
出统列5	0.347	0.700	580	200	1. 1	90	1 6
出較列6	0. 245	0.500	570	220	0. 8	100	11
出规列7	0.360	0.450	565	320	1. 2	300	10

合はいずれも、充分なスランプフロー値を得るのに要す る使用量が多くなるため、硬化時間が長くなることが明 らかである。しかも、混練時間が短いとスランプフロー 値の経時変化が大きく、流動性の低下が著しくなり、一 方、スランプフロー値の経時変化が比較的小さいと、混 練時間が著しく長くなることが明らかである。これに対 し、本発明のセメント分散剤を用いた場合はいずれも、 充分なスランプフロー値を得るのに要する使用量が少な く、硬化時間が短いと同時に、スランプフロー値の経時

【0145】表6から、比較セメント分散剤を用いた場 40 変化も小さく、しかも混練時間も短いことが明らかであ

[0146]

【発明の効果】本発明のセメント分散剤によれば、少な い添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域におい ても優れた分散性能を発揮することができる。

【0147】また、本発明のセメント分散剤を配合した セメント組成物によれば、優れた流動性を示し、施工上 の障害を改善することができる。

CA04 JA67

## フロントページの続き

FΙ テーマコート' (参考) (51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号 C O 8 F 220/02 C 0 8 F 220/02 290/06 290/06 C 0 4 B 103:40 // C 0 4 B 103:40 (72)発明者 枚田 健 (72)発明者 恩田 義幸 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 式会社日本触媒内 日本触媒内 (72)発明者 山本 匡哉 Fターム(参考) 4G012 PB31 PC01 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株 43027 AC02 AC03 AC06 AC07 BA06 BA07 式会社日本触媒内 (72)発明者 字野 亨 4J100 AE21P AJ02Q AK01Q AK02Q 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株 AK03Q AK07Q AK08Q AK12Q AK13Q AL08P BA03P BA08P 式会社日本触媒内